

Corr. JP 2001-123097

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001年5月3日 (03.05.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/30924 A1

- (51) 国際特許分類: C09D 11/00, (NAKANO, Yukihiko) [JP/JP], 澤田道隆 (SAWADA, Michitaka) [JP/JP]; 〒640-8580 和歌山県和歌山市湊1334番地 花王株式会社 研究所内 Wakayama (JP).
C08F 290/06, B41J 2/01, B41M 5/00
- (21) 国際出願番号: PCT/JP00/07449
- (22) 国際出願日: 2000年10月25日 (25.10.2000)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: 特願平 11/307676
1999年10月28日 (28.10.1999) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 花王株式会社 (KAO CORPORATION) [JP/JP]; 〒103-8210 東京都中央区日本橋茅場町一丁目14番10号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 仲野幸弘
- (74) 代理人: 弁理士 細田芳徳 (HOSODA, Yoshinori); 〒540-0012 大阪府大阪市中央区谷町二丁目8番1号 大手前M2ビル 細田国際特許事務所内 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (国内): US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: WATER-BASED INK FOR INK-JET RECORDING

(54) 発明の名称: インクジェット記録用水系インク

(57) Abstract: A water-based ink for ink-jet recording which comprises: (A) an aqueous dispersion of vinyl polymer particles comprising a water-insoluble vinyl polymer obtained by copolymerizing (a) a monomer containing a salt-forming group, (b) a monomer represented by the formula (I): $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)\text{COO}(\text{R}^2\text{O})_p\text{R}^3$ (wherein R^1 represents hydrogen or lower alkyl; R^2 represents a divalent hydrocarbon group optionally having a heteroatom; and p is a number of 1 to 60), (c) a macromer, and (d) a monomer copolymerizable with these and an oil-soluble black dye or carbon black incorporated in the polymer; and (B) an aqueous carbon black dispersion having the same ionicity as the aqueous dispersion (A), and in which the proportion of the aqueous dispersion (A) to the aqueous dispersion (B) is from 5/95 to 95/5 by weight on a solid basis.

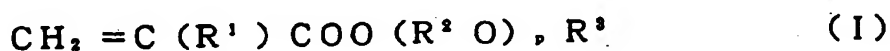
[続案有]

WO 01/30924 A1



(57) 要約:

(A) (a) 塩生成基含有モノマーと (b) 式 (I) :



(式中、 R^1 は水素原子又は低級アルキル基、 R^2 はヘテロ原子を有していてもよい2価の炭化水素基、 R^3 はヘテロ原子を有していてもよい1価の炭化水素基、 p は1～60の数を示す)で表されるモノマーと (c) マクロマーと (d) これらと共重合可能なモノマーとを共重合させてなる水不溶性ビニルポリマーに、油溶性黒色染料又はカーボンブラックを含有させたビニルポリマー粒子の水分散体Aと、(B) 水分散体Aと同じイオン性を有する、カーボンブラックの水分散体Bとを含有し、水分散体Aと水分散体Bとの固形分の重量比(水分散体A/水分散体B)が5/95～95/5であるインクジェット記録用水系インク。

明 細 書

インクジェット記録用水系インク

技術分野

本発明は、インクジェット記録用水系インクに関する。

背景技術

インクジェット記録方式は、非常に微細なノズルからインク液滴を記録部材に直接吐出、付着させて、文字や画像を得る記録方式である。インクジェット記録方式に使用されているブラックインクの色材には、水溶性黒色染料やカーボンブラックの水分散体が使用されている。しかし、水溶性黒色染料は、吐出安定性に優れているが、耐水性及び耐光性に劣るという欠点がある。また、カーボンブラックの水分散体は、着色度は高いが、紙面での定着性が悪く、耐擦過性及び耐マーカー性に劣るという欠点がある。

そこで、カーボンブラックの水分散体の紙面での定着性を向上させるために、カーボンブラックの水分散体に成膜性を有するポリマーエマルジョンを添加することが提案されている（特開平9-208870号公報、特開平10-195355号公報、特開平10-152640号公報）。しかし、ポリマーエマルジョンを多量に添加すれば定着性が向上するが、該ポリマーエマルジョンは着色剤として作用しないため、着色度が低下するという欠点がある。また、着色度が満足される範囲内でポリマーエマルジョンを添加した場合には、定着性がほとんど向上しない。

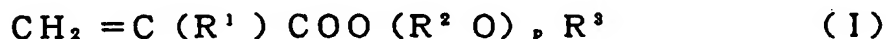
また、最近では、定着性及び耐水性を向上させるために、油溶性黒色染料を内包させたビニルポリマー水分散体が提案されている（特開平9-241565号公報）。この水分散体をインク色材として使用した場合、確かに定着性及び耐水性が向上し、水溶性染料に近い着色性が発現されるものの、高レベルの着色度が要求され

る場合には不十分である。そこで、着色性を向上させるために水分散体中の油溶性黒色染料の量を多くすると安定性が低下し、また水分散体の使用量を多くすると粘度が高くなり、吐出性が悪くなるという欠点がある。

発明の開示

本発明は、印字濃度が高く、着色性に優れ、印字物にヨレを与えず、耐水性、耐擦過性及び耐マーカ性にも優れたインクジェット記録用水系インクを提供することを課題とする。

本発明は、(A) (a) 塩生成基含有モノマー〔以下、(a)成分という〕と、(b)式(I)：



(式中、 R^1 は水素原子又は低級アルキル基、 R^2 はヘテロ原子を有していてもよい2価の炭化水素基、 R^3 はヘテロ原子を有していてもよい1価の炭化水素基、 p は1～60の数を示す)

で表されるモノマー〔以下、(b)成分という〕と、(c)マクロマー〔以下、(c)成分という〕と、(d)これらと共重合可能なモノマーとを共重合させてなる水不溶性ビニルポリマー〔以下、(d)成分という〕に、油溶性黒色染料又はカーボンブラックを含有させたビニルポリマー粒子の水分散体Aと、

(B)水分散体Aと同じイオン性を有する、カーボンブラックの水分散体Bとを含有し、

水分散体Aの固形分と水分散体Bの固形分との重量比(水分散体Aの固形分/水分散体Bの固形分)が5/95～95/5であるインクジェット記録用水系インクに関する。

発明を実施するための最良の形態

水分散体Aに用いられるビニルポリマーとしては、水不溶性のものが使用され

、高い定着性と高い分散安定性とを備えた水系インクを得るために、(a)成分と、(b)成分と、(c)成分と、(d)成分とを共重合させて得られた水不溶性ビニルポリマーが用いられる。

塩生成基とは、酸又は塩基で中和されてカチオン基又はアニオン基を生成する基をいう。

(a)成分の代表例としては、特開平9-286939号公報5頁7欄24行～8欄29行に記載のカチオン性モノマー及びアニオン性モノマーが挙げられる。

カチオン性モノマーとしては、不飽和3級アミン含有モノマー、不飽和アンモニウム塩含有モノマー等が挙げられる。これらの中では、N, N-ジメチルアミノエチルアクリレート、N, N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、N-(N', N'-ジメチルアミノプロピル)アクリルアミド、N-(N', N'-ジメチルアミノプロピル)メタクリルアミド及びビニルピロリドンが好ましい。

アニオン性のモノマーとしては、不飽和カルボン酸モノマー、不飽和スルホン酸モノマー、不飽和リン酸モノマー等が挙げられる。これらの中では、不飽和カルボン酸モノマー、特にアクリル酸及びメタクリル酸が好ましい。

(b)成分は、本発明の水系インクの吐出安定性を高め、連続印字してもヨレの発生を抑制するという優れた効果を発現するものである。

式(I)において、 R^1 は水素原子又は低級アルキル基である。低級アルキル基としては、炭素数1～4の直鎖又は分岐鎖のアルキル基が挙げられる。

R^2 は、ヘテロ原子を有していてもよい2価の炭化水素基である。ヘテロ原子としては、例えば、窒素原子、酸素原子、ハロゲン原子及び硫黄原子が挙げられる。

R^2 の代表例としては、置換基を有していてもよい炭素数が6～30の芳香族環、置換基を有していてもよい炭素数が3～30のヘテロ環及び置換基を有していてもよい炭素数が1～30のアルキレン基が挙げられ、これらの環又は基を2種以上組合わせたものであってもよい。置換基としては、炭素数が6～29の芳

香族環、炭素数が3～29のヘテロ環、炭素数が1～29のアルキル基、ハロゲン原子、アミノ基等が挙げられる。

R^2 の好適な例としては、炭素数が1～24の置換基を有していてもよいフェニレン基、炭素数が1～30、好ましくは1～20の脂肪族アルキレン基、芳香族環を有する炭素数が7～30のアルキレン基及びヘテロ環を有する炭素数が4～30のアルキレン基が挙げられる。

また、 R^2 O基の好適な例としては、エチレンオキシド基、(イソ)プロピレンオキシド基、テトラメチレンオキシド基、ヘプタメチレンオキシド基、ヘキサメチレンオキシド基及びこれらアルキレンオキシドの1種以上の組合せからなる炭素数2～7のアルキレンオキシド基、フェニレンオキシド基等が挙げられる。

R^3 は、ヘテロ原子を有していてもよい1価の炭化水素基である。ヘテロ原子としては、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子が挙げられる。

R^3 の代表例としては、置換基を有していてもよい炭素数が6～30の芳香族環、置換基を有していてもよい炭素数が3～30のヘテロ環及び置換基を有していてもよい炭素数が1～30のアルキル基が挙げられる。置換基としては、炭素数が6～29の芳香族環、炭素数が4～29のヘテロ環、ハロゲン原子、アミノ基等が挙げられる。

R^3 の好適な例としては、フェニル基、炭素数が1～30、好ましくは1～20の脂肪族アルキル基、芳香族環を有する炭素数が7～30のアルキル基及びヘテロ環を有する炭素数が4～30のアルキル基が挙げられる。

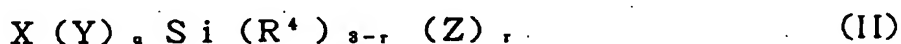
R^3 のより好適な例としては、メチル基、エチル基、(イソ)プロピル基、(イソ)ブチル基、(イソ)ペンチル基、(イソ)ヘキシル基等の炭素数が1～6のアルキル基、フェニル基等が挙げられる。

pは1～60の数であるが、中でも1～30の数が好ましい。

式(1)で表わされるアルキレンオキシド基含有モノマーの具体例としては

、メトキシポリエチレングリコール（1～30：式（I）中のpの値を示す。以下同じ）（メタ）アクリレート、メトキシポリテトラメチレングリコール（1～30）（メタ）アクリレート、エトキシポリエチレングリコール（1～30）（メタ）アクリレート、（イソ）プロポキシポリエチレングリコール（1～30）（メタ）アクリレート、ブトキシポリエチレングリコール（1～30）（メタ）アクリレート、メトキシプロピレングリコール（1～30）（メタ）アクリレート、プロポキシプロピレンオキサイド（1～30）（メタ）アクリレート、メトキシ（エチレングリコール・プロピレングリコール共重合）（1～30、その中のエチレングリコール：1～29）（メタ）アクリレート等が挙げられ、これらはそれぞれ単独で又は2種以上を混合して使用することができる。これらの中では、メトキシポリエチレングリコール（1～30）（メタ）アクリレートが好ましい。なお、本明細書における「（メタ）アクリレート」は、アクリレート又はメタクリレートを示す。また、「（イソ）プロポキシ」は、n-プロポキシ又はイソプロポキシを示す。

（c）成分としては、数平均分子量500～100000、好ましくは1000～10000の重合可能な不飽和基を有するモノマーであるマクロマーが挙げられる。その中では、式（II）：



（式中、Xは重合可能な不飽和基、Yは2価の結合基、 R^4 はそれぞれ独立して水素原子、低級アルキル基、アリール基又はアルコキシ基、Zは500以上の数平均分子量を有する1価のシロキサンポリマーの残基、qは0又は1、rは1～3の整数を示す）

で表されるシリコンマクロマー及び／又は片末端に重合性官能基を有するステレン系マクロマーが好ましい。

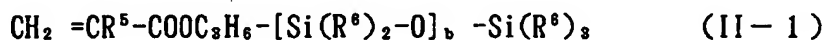
マクロマーの数平均分子量は、溶媒として1mmol/Lのドデシルジメチルアミン含有クロロホルムを用いたゲルクロマトグラフィーにより、標準物質とし

てポリスチレンを用いて測定される。

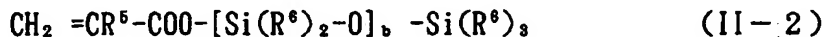
シリコンマクロマーは、インクジェットプリンターのヘッドの焦げ付きを防止する観点から、好適に使用しうるものである。

式(II)で表されるシリコンマクロマーにおいて、Xとしては、 $\text{CH}_2=\text{CH}-$ 基、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-$ 基等の炭素数2～6の1価の不飽和炭化水素基が挙げられる。Yとしては、 $-\text{COO}-$ 基、 $-\text{COOC}_a\text{H}_{2a}-$ 基（aは1～5の整数を示す）、フェニレン基等の2価の結合基が挙げられ、 $-\text{COOC}_3\text{H}_7-$ が好ましい。R⁴としては、水素原子；メチル基、エチル基等の炭素数1～5の低級アルキル基；フェニル基等の炭素数6～20のアリール基、メトキシ基等の炭素数1～20のアルコキシ基等が挙げられ、これらの中ではメチル基が好ましい。Zは、好ましくは数平均分子量500～5000のジメチルシロキサンポリマーの1価の残基である。qは0又は1であるが、好ましくは1である。rは1～3の整数であるが、好ましくは1である。

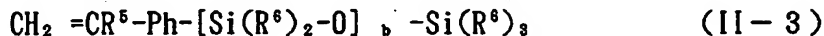
シリコンマクロマーの代表例としては、式(II-1)：



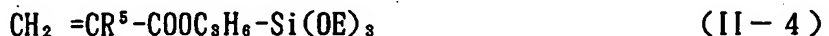
（式中、R⁵は水素原子又はメチル基、R⁶はそれぞれ独立して水素原子又は炭素数1～5の低級アルキル基、bは5～65の数を示す）で表されるシリコンマクロマー、式(II-2)：



（式中、R⁵、R⁶及びbは前記と同じ）で表されるシリコンマクロマー、式(II-3)：



（式中、Phはフェニレン基、R⁵、R⁶及びbは前記と同じ）で表されるシリコンマクロマー、式(II-4)：

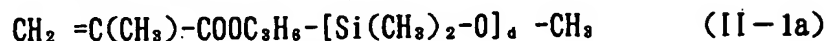


（式中、R⁵は前記と同じ。Eは式： $-\text{Si}(\text{R}^5)_2\text{O}-$ 、 $-\text{Si}(\text{R}^5)_3$ 基（R⁵は前記と

同じ。cは5～65の数を示す)を示す)

で表されるシリコンマクロマー等が挙げられる。

これらの中では、式(II-1)で表されるシリコンマクロマーが好ましく、特に、式(II-1a)：



(式中、dは8～40の数を示す)

で表されるシリコンマクロマーが好ましい。その例として、FM-0711(チッソ(株)製、商品名)等が挙げられる。

スチレン系マクロマーは、ビニルポリマーに油溶性黒色染料又はカーボンブラックを十分に含有させる観点から、好適に使用しうるものである。

スチレン系マクロマーとしては、片末端に重合性官能基を有するスチレン単重合体又はスチレンと他のモノマーとの共重合体が挙げられる。これらの中では、片末端に重合性官能基としてアクリロイルオキシ基又はメタクリロイルオキシ基を有するものが好ましい。前記共重合体におけるスチレン含量は、カーボンブラックが十分にビニルポリマーに含有されるようにする観点から、60重量%以上、好ましくは70重量%以上が望ましい。前記他のモノマーとしては、アクリロニトリル等が挙げられる。

(d)成分としては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、(イソ)プロピル(メタ)アクリレート、(イソ又はターシャリー)ブチル(メタ)アクリレート、(イソ)アミル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、(イソ)オクチル(メタ)アクリレート、(イソ)デシル(メタ)アクリレート、(イソ)ドデシル(メタ)アクリレート、(イソ)ステアрил(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸エステル類；スチレン、ビニルトルエン、2-メチルスチレン、クロロスチレン等のスチ

レン系モノマー等が挙げられ、これらは、それぞれ単独で又は2種以上を混合して用いることができる。なお、「(イソ又はターシャリー)ブチル」は、*n*-、イソブチル又はターシャリーブチルを示す。また、「(イソ)」は、*n*-又はイソを示す。

なお、(d)成分は、印字濃度及び耐マーカ性向上の観点から、スチレン系モノマーを含んでいることが好ましい。スチレン系モノマーとしては、スチレン及び2-メチルスチレンが好ましく、これらは単独で用いてもよく、併用してもよい。この場合、(d)成分におけるスチレン系モノマーの含有量は、印字濃度及び耐マーカ性向上の観点から、10~100重量%、好ましくは40~100重量%が望ましい。

また、(d)成分は、インクジェットプリンターにおける吐出安定性の観点から、水酸基含有モノマーを含んでいることが好ましい。水酸基含有モノマーとしては、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート及び3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートが好ましく、これらは単独で用いてもよく、併用してもよい。この場合、(d)成分における水酸基含有モノマーの含有量は、インクジェットプリンターにおける吐出安定性の観点から、10~80重量%、好ましくは15~50重量%が望ましい。

ビニルポリマーにおける(a)成分の含量は、得られる分散体の分散安定性の観点から、1~50重量%、好ましくは5~40重量%が望ましい。

ビニルポリマーにおける(b)成分の含量は、吐出安定性及び分散安定性の観点から、5~50重量%、好ましくは10~40重量%が望ましい。

また、ビニルポリマーにおける(a)成分と(b)成分との合計含量は、水中での分散安定性及び吐出安定性の観点から、6~75重量%が好ましい。

ビニルポリマーにおける(c)成分の含量は、油溶性黒色染料又はカーボンブラックの含有量を増大させる観点及びインクジェットプリンターのヒーター面の焦げ付きを抑制する観点から、1~25重量%、好ましくは5~20重量%が望

ましい。

ビニルポリマーにおける(d)成分の含量は、インクジェットプリンターのヒーター面の焦げ付きを抑制する観点及び安定性の観点から、5～93重量%、好ましくは10～80重量%が望ましい。なお、スチレン系モノマーを含む(d)成分を用いる場合、ビニルポリマーにおける(d)成分の含量は、10～60重量%が好ましい。また、水酸基含有モノマーを含む(d)成分を用いる場合、ビニルポリマーにおける(d)成分の含量は、1～30重量%が好ましい。

ビニルポリマーは、塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法等の公知の重合法により(a)～(d)成分を重合させることによって製造される。これらの重合法の中では、溶液重合法が好ましい。

溶液重合法で用いる溶媒は、特に限定されず、水混和性有機溶媒及び水に不溶の有機溶媒のいずれを使用することもできる。その例としては、炭素数1～3の脂肪族アルコール；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類；酢酸エチル等のエステル類；トルエン等が挙げられる。これらの中では、エタノール、アセトン、メチルエチルケトン及びトルエンが好ましい。

なお、重合の際には、ラジカル重合開始剤を用いることができる。ラジカル重合開始剤としては、アゾ化合物及び有機過酸化物のいずれを用いてもよい。その量は、(a)～(d)成分の合計量に対して0.001～5モル%、特に0.01～2モル%が好ましい。

なお、重合の際には、さらに重合連鎖移動剤を添加してもよい。重合連鎖移動剤としては、メルカプタン類、キサントゲンジスルフィド類、チウラムジスルフィド類、ハロゲン化炭化水素類等が挙げられる。その量は、通常、仕込みモノマー100重量部に対して0.001～5重量部が好ましい。

(a)～(d)成分の重合条件は、使用するラジカル重合開始剤、モノマー、溶媒の種類等によって異なるが、通常、重合温度は30～100℃、好ましくは50～80℃であり、重合時間は1～20時間である。また、重合雰囲気は、窒

素ガス等の不活性ガス雰囲気好ましい。

重合反応の終了後、反応溶液から再沈澱、溶媒留去等の公知の方法によって共重合体を単離することができる。また、得られた共重合体は、再沈澱を繰り返したり、膜分離、クロマトグラフ法、抽出法等により、未反応のモノマー等を除去して精製することができる。

ビニルポリマーの重量平均分子量（製造例 1 に記載の方法で測定）は、吐出性、プリンタヘッドの焦げ付きの防止、印刷後の水系インクの耐久性及び分散体の安定性の観点から、3000～200000であることが好ましく、更に好ましくは5000～100000である。

本発明に用いられる油溶性黒色染料としては、C.I. ソルベント・ブラック 3、C.I. ソルベント・ブラック 7、C.I. ソルベント・ブラック 27、C.I. ソルベント・ブラック 29、C.I. ソルベント・ブラック 34等が挙げられる。またカーボンブラックとして、Monarch 880、Monarch 280、Monarch 400、Regal 400R、Mogul L（以上、キャボット社製、商品名）；PRINTEX-L、PRINTEX-150T、PRINTEX-90、PRINTEX-60、PRINTEX-80（以上、デクサ社製、商品名）；#950、#960、MA600（以上、三菱化学（株）製、商品名）等が挙げられる。

油溶性黒色染料及びカーボンブラックの合計量は、印字濃度及びその含有させやすさの観点から、ビニルポリマーの樹脂固形分 1.00 重量部に対して 20～400 重量部、好ましくは 30～300 重量部が望ましい。

油溶性黒色染料又はカーボンブラックを含有するビニルポリマー粒子の水分散体は、例えば、

(i) ビニルポリマーを油溶性黒色染料と共に親水性有機溶媒に溶解させ、必要に応じて中和剤を加え、ポリマー中の塩生成基をカチオン化又はアニオン化し、次いで水を加えた後、親水性有機溶媒を留去して水系に転相する方法、

(ii) ビニルポリマーを有機溶媒に溶解させ、必要に応じて中和剤を加えてポリマー中の塩生成基をカチオン化又はアニオン化し、次いで水及びカーボンブラック

を加えて混練し、混練物から有機溶媒を留去して水系にする方法、

(iii) 水不溶性有機溶媒中にビニルポリマーと油溶性黒色染料を溶解して得られた溶液に、水、中和剤及び必要に応じて界面活性剤を加えてポリマー中の塩生成基をカチオン化又はアニオン化し、次いで得られた混合物を乳化した後、水不溶性有機溶媒を留去して水分散体とする方法

等によって調製することができる。

カチオン性基を中和する際に使用しうる中和剤としては、塩酸、亜硝酸、硫酸、リン酸等の無機酸、炭素数1～5のカルボン酸、炭素数2～20のジアルキルリン酸、乳酸、グリコール酸、グリセリン酸、グルコン酸等のオキシ酸等の有機酸が挙げられる。また、アニオン性基を中和する際に使用しうる中和剤としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム等のアルカリ金属水酸化物、アンモニア、トリエチルアミン、モルホリン等の塩基性物質をはじめ、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン等のアルコールアミン等が挙げられる。中和度は、得られる水分散液の液性が中性になるように調整するのが望ましい。

油溶性黒色染料又はカーボンブラックを含有させたビニルポリマー粒子の平均粒子径はインクのにじみの発生防止及び分散体の安定性の観点から、0.01～0.50 μm が好ましく、0.02～0.20 μm が更に好ましい。

油溶性黒色染料又はカーボンブラックを含有するビニルポリマー粒子の水分散体Aの水系インクにおける量は、通常、印字濃度及び吐出安定性の観点から、水系インクにおけるビニルポリマー粒子の含有量が1～35重量%、好ましくは2～15重量%となるように調整することが望ましい。

油溶性黒色染料又はカーボンブラックの量は、印字濃度及び含有させやすさの観点から、ビニルポリマーの固形分100重量部に対して20～400重量部が好ましく、30～300重量部が更に好ましい。

カーボンブラックの水分散体Bは、耐水性は劣るものの、水分散体Aと対比し

て、カーボンブラックの含有率を高めることができるので、本発明の水系インクの着色度を高めることができるという優れた効果を発現させることができる。

カーボンブラックの水分散体Bは、水分散体Aと混合した際に凝集することを防止する観点から、水分散体Aと同じイオン性を有するものである。

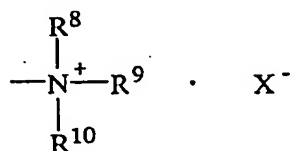
イオン性とは、ビニルポリマー、水溶性分散剤、カーボンブラック等の各成分のイオン性ではなく、分散体A又はB全体のイオン性をいう。具体的には、水分散体Aがカチオン性であれば水分散体Bがアニオン性であり、水分散体Aがアニオン性であれば水分散体Bがカチオン性であることを意味する。カチオン性及びアニオン性の判定は、例えば、ゼータ電位測定によって行なう。

水分散体Bとしては、カーボンブラックを水溶性分散剤で水中に分散させたカーボンブラック水分散体、又はカーボンブラックの表面に直接分散能を有する化合物が結合された自己分散型カーボンブラックを水中に分散させたカーボンブラック水分散体が挙げられる。これらの中では、分散剤の量が少量でよい観点から、カーボンブラックの表面に直接分散能を有する化合物が結合された自己分散型カーボンブラックを水中に分散させたカーボンブラック水分散体が好ましい。

カーボンブラックを水溶性分散剤で水中に分散させたカーボンブラック水分散体に使用される水溶性分散剤としては、水溶性を有し、かつカーボンブラックを多量に含んだ状態であっても優れた分散安定性を付与するものであればよく、特に限定されるものではない。水溶性分散剤の代表例としては、水溶性スチレン系樹脂、水溶性アクリル系樹脂、水溶性ポリエステル系樹脂、水溶性ポリウレタン系樹脂等が挙げられる。アニオン性分散体の場合、スチレン、置換スチレン及び（メタ）アクリレートからなる群より選ばれた少なくとも1種と、（メタ）アクリル酸との水溶性共重合体が好ましい。また、カチオン性分散体の場合、スチレン、置換スチレン及び（メタ）アクリレートからなる群より選ばれた少なくとも1種と、N，N-ジメチルアミノエチルアクリレート、N，N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、N-（N'，N'-ジメチルアミノプロピル）アクリル

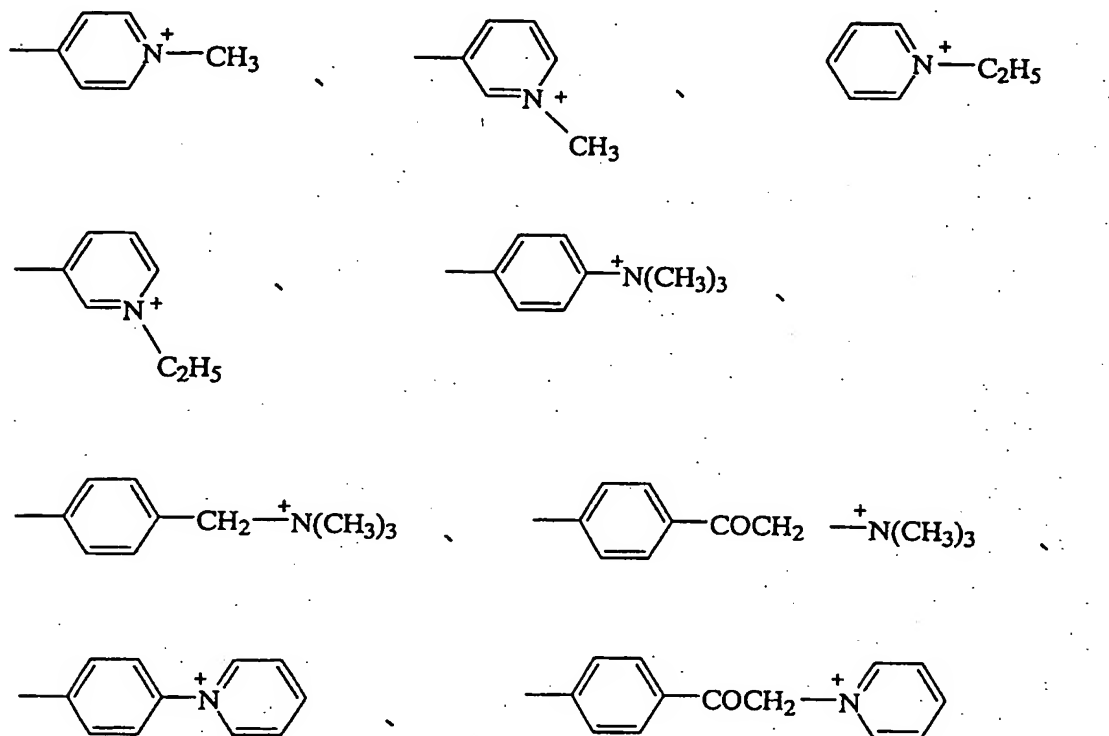
アミド、N-(N', N'-ジメチルアミノプロピル)メタクリルアミド等の不飽和3級アミン含有モノマーとの水溶性共重合体が好ましい。カーボンブラックの量は、水溶性分散剤100重量部に対して40～400重量部、好ましくは60～300重量部が望ましい。

カーボンブラック表面に直接分散能を有する化合物が結合された自己分散型カーボンブラックを水中に分散させたカーボンブラック水分散体において、前記自己分散型カーボンブラックは、例えば、アニオン性又はカチオン性の親水性基の1種以上を直接又は他の原子団を介してカーボンブラックの表面に結合させることによって調製することができる。アニオン性の親水基としては、 $-\text{COOM}$ 、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 、 $-\text{PO}_3\text{HM}$ 、 $-\text{PO}_3\text{M}_2$ 、 $-\text{SO}_2\text{NH}_2$ 、 $-\text{SO}_2\text{NHCO}$ R^7 等が挙げられる。式中、Mは、水素原子；リチウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属；アンモニウム；モノメチルアンモニウム基、ジメチルアンモニウム基、トリメチルアンモニウム基；モノエチルアンモニウム基、ジエチルアンモニウム基、トリエチルアンモニウム基；モノメタノールアンモニウム基、ジメタノールアンモニウム基、トリメタノールアンモニウム基等の有機アンモニウムである。 R^7 は、炭素数1～12のアルキル基、置換基を有していてもよいフェニル基又は置換基を有していてもよいナフチル基である。これらの中では、 $-\text{COOM}$ 及び $-\text{SO}_3\text{M}$ が好ましい。カチオン性親水基としては、第4級アンモニウム基が好ましく、中でも式：



〔式中、 R^8 、 R^9 及び R^{10} はそれぞれ独立して水素原子又は R^7 (R^7 は前記と同じ)、 X はフッ素原子、塩素原子等のハロゲン原子、酢酸、プロピオン酸、乳酸、グリコール酸、グルコン酸、グリセリン酸等のカルボン酸又は炭素数 1 ～ 8 のアルキルサルフェートのアニオン性基を示す〕

で表わされる基、



が好ましい。

水系インクにおける水分散体 B の含有量は、着色度を向上させる観点から、0.2 ～ 20 重量%、好ましくは 0.5 ～ 10 重量%が望ましい。

水分散体 B に含まれているカーボンブラックの 1 次粒子径 (SEM 観察による平均粒子径) は、着色度を一層高める観点から、0.02 μm 以上であることが好ましく、0.03 ～ 0.10 μm であることがより好ましい。

水分散体Bにおける固形分の平均粒子径は、分散体の安定性の観点から、0.01~0.50 μm が好ましく、0.02~0.20 μm がより好ましい。

水分散体Aと水分散体Bとは、紙面への定着性及び着色度を向上させる観点から、それらの固形分の重量比（水分散体A／水分散体B）が5／95~95／5、好ましくは10／90~90／10、さらに好ましくは20／80~80／20となるように調整される。

本発明の水系インクに含まれる水分散体A及び水分散体Bの合計固形分量は、印字濃度や吐出安定性の観点から、1~30重量%が好ましく、3~15重量%がより好ましい。

本発明のインクジェット記録用水系インクには、必要により、湿潤剤、分散剤、消泡剤、防黴剤、キレート剤等の添加剤を添加することができる。

製造例1

反応容器に、重合溶媒としてメチルエチルケトン20部（重量部、以下同じ）、重合性不飽和単量体として表1の初期仕込モノマーの欄に記載されているモノマー及び重合連鎖移動剤を仕込み、窒素ガス置換を充分に行なった。

一方、滴下ロート中に、表1の滴下モノマーの欄に記載されているモノマー及び重合連鎖移動剤、並びにメチルエチルケトン60部及び2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）0.2部を充分に窒素置換を行なった後に仕込んだ。

窒素ガス雰囲気下、反応容器内の混合溶液を攪拌しながら65℃まで昇温し、滴下ロート中の混合溶液を3時間かけて徐々に滴下した。

滴下終了から2時間経過した後、反応容器内に、2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）0.1部をメチルエチルケトン5部に溶解した溶液を加え、更に65℃で2時間、70℃で2時間熟成させ、共重合体溶液を得た。

得られた共重合体溶液の一部を、減圧下、105℃で2時間乾燥させ、完全に溶媒を除去することによって単離し、標準物質としてポリスチレン、溶媒としてテトラヒドロフランを用いたゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより分子量を測定したところ、重量平均分子量が約10000であった。

上記で得られた共重合体溶液を減圧乾燥させて得られた共重合体5部をメチルエチルケトン25部に溶かし、その中に中和剤（30%グルコン酸水溶液）5.2部を加え、共重合体の一部を中和し、更にイオン交換水30部及びカーボンブラック（キャボット社製、商品名：Monarch880）5部を加え、ビーズミルで混練した。得られた混練物から減圧下、60℃で有機溶媒を完全に除去し、更に一部の水を除去することにより、固形分濃度20%のカチオン性のカーボンブラック含有ビニルポリマー水分散体（以下、BK-Aという）を得た。

ゼータ電位測定によると、BK-Aはカチオン性であった。以下のイオン性の判定もゼータ電位測定によって行なった。

製造例2

表1の初期仕込モノマーの欄に記載されているモノマー及び重合連鎖移動剤、並びに滴下モノマーの欄に記載されているモノマー及び重合連鎖移動剤、並びに表1に示す初期仕込みモノマー及び滴下モノマーを用い、製造例1と同様にして共重合体溶液を得た。製造例1と同様にしたビニルポリマーの分子量を測定したところ、重量平均分子量が約10000であった。

得られた共重合体溶液を減圧乾燥させて得られた共重合体5部に、アセトン25部及び油溶性黒色染料（オリエント（株）製、商品名：オリエントブラック860）5部を加えて完全に溶解させ、中和剤（30%グリコール酸水溶液）3.2部を加えて共重合体の塩生成基を一部中和し、イオン交換水300部を加え、攪拌した後、マイクロフルイダイザー（マイクロフルイダイザー社製）を用いて、30分間乳化した。得られた乳化物から減圧下、60℃で有機溶媒を完全に除

去し、更に一部の水を除去することにより濃縮し、固形分量が20%のカチオン性の油溶性黒色染料含有ビニルポリマー水系分散体（以下、BK-Bという）を得た。

製造例 3

表1の初期仕込モノマーの欄に記載されているモノマー及び重合連鎖移動剤、滴下モノマーの欄に記載されているモノマー及び重合連鎖移動剤、並びに表1に示す初期仕込みモノマー及び滴下モノマーを用い、製造例1と同様にして共重合体溶液を得た。製造例1と同様に分子量を測定したところ、重量平均分子量が約10000であった。

得られた共重合体溶液を減圧乾燥させて得られた共重合体5部に、メチルエチルケトン25部、中和剤（30%水酸化ナトリウム水溶液）0.5部及びカーボンブラック（テグサ社製、商品名：Printex-90）5部を用いた以外は、製造例1と同様にして固形分濃度20%のアニオン性のカーボンブラック含有ビニルポリマー水分散体（以下、BK-Cという）を得た。

なお、表1中のマクロマーは、各略号は、以下のことを意味する。

シリコンマクロマー：チッソ（株）製、商品名：FM-0711

スチレンマクロマー：東亜合成（株）製、商品名：AS-6〔重量平均分子量：6000のスチレン単独重合マクロマー〕

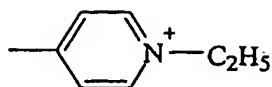
表 1

	製造例 1	製造例 2	製造例 3
初期仕込みモノマー(部)	スチレン[7.5] ラウリルメタクリレート [3] N, N-ジメチルアミノエチル メタクリレート[10] メトキシポリエチレングリコール (4)メタクリレート[20] スチレンマクロマー [5] メルカプトエタノール[0.2]	t-ブチルメタクリレート[20] N, N-ジメチルアミノエチル メタクリレート [20] メトキシポリエチレングリコール (9)メタクリレート[5] シリコンマクロマー[2] n-ドデシルメタクリレート [0.2]	スチレン[7.5] アクリル酸[2] メトキシポリテトラエチレングリコール (12)メタクリレート[10] スチレンマクロマー [5] 2-ヒドロキシエチルメタクリレート[10] n-ドデシルメルカプトタン[0.3]
滴下モノマー(部)	スチレン[7.5] ラウリルメタクリレート [5] N, N-ジメチルアミノエチル メタクリレート[15] メトキシポリエチレングリコール (4)メタクリレート[20] スチレンマクロマー [5] メルカプトエタノール[1.8]	t-ブチルメタクリレート[23] N, N-ジメチルアミノエチル メタクリレート [20] メトキシポリエチレングリコール (9)メタクリレート[5] シリコンマクロマー[3] n-ドデシルメタクリレート [1.8]	スチレン[20] アクリル酸[3] メトキシポリテトラエチレングリコール (12)メタクリレート [15] スチレンマクロマー [5] 2-ヒドロキシエチルメタクリレート [10] n-ドデシルメルカプトタン[1.7]

製造例 4

表面積が $230 \text{ m}^2 / \text{g}$ で DBP 吸油量が $70 \text{ m}^2 / \text{g}$ であり、1 次粒子径が $0.028 \mu\text{m}$ であるカーボンブラック 10 g と、3-アミノ-N-エチルピリジニウムブロマイド 3.06 g とを水 72 g によく混合した後、これに硝酸 1.62 g を滴下して 70°C で攪拌した。4 分間経過後、水 5 g に亜硝酸ナトリウム 1.07 g を溶かした溶液を加え、更に 1 時間攪拌した。

得られたスラリーを東洋濾紙 No. 2 (アドバンティス社製) で濾過し、カーボンブラック粒子を十分に水洗した。このカーボンブラックのウェットケーキ状物を水 3000 mL に再分散して、電導度 $0.2 \mu\text{s}$ まで逆浸透膜で脱塩した。更に、このカーボンブラック分散液をカーボンブラック濃度 10% に濃縮することにより、カーボンブラックの表面に式：



で表される基が結合された、カチオン性の自己分散型カーボンブラック水分散体（以下、BK-Dという）を得た。

製造例 5

市販の酸性カーボンブラック（三菱化学（株）製、商品名：MA-7、1次粒子径：0.024 μm ）300 gと水1000 mLとを混合した後、これに次亜塩素酸ソーダ（有効塩素濃度12%）450 gを滴下して、100～105℃で10時間攪拌した。得られたスラリーを東洋濾紙No. 2（アドバンティス社製）で濾過して、カーボンブラック粒子を十分に水洗した。このカーボンブラックウェットケーキを水3000 mLに再分散して、電導度0.2 μs まで逆浸透膜で脱塩した。更に、このカーボンブラック分散液（pH=8～10）をカーボンブラック濃度10%に濃縮することにより、カーボンブラックの表面に-COO Na基が結合された、アニオン性の自己分散型カーボンブラック水分散体（以下、BK-Eという）を得た。

実施例 1

BK-A 30部、BK-D 20部、グリセリン5部、2-ピロリドン5部、イソプロピルアルコール2部、アセチレノールEH（川研ファインケミカル（株）製）1部及び水37部を混合して分散液を得、この分散液を0.2 μm のフィルターによって濾過し、ごみ及び粗大粒子を除去して、水系ブラックインクを得た。

尚、このインクにおける水分散体Aと水分散体Bの固形分の重量比（水分散体A／水分散体B）は3／1であった。

実施例 2

BK-Aの代わりにBK-B 20部を用い、BK-Dの添加量を40部、水の添加量を27部に変更した以外は、実施例1と同様にして水系ブラックインクを得た。

尚、このインクにおける水分散体Aと水分散体Bの固形分の重量比（水分散体A／水分散体B）は1／1であった。

実施例 3

インクに使用される成分として、BK-C 32.5部、BK-E 15部、グリセリン5部、N-メチルグリシン5部、尿素5部、ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム（花王（株）製、商品名：エマール20C）1部、及び水36.5部を用いた他は、実施例1と同様にして水系ブラックインクを得た。

尚、このインクにおける水分散体Aと水分散体Bの固形分の重量比（水分散体A／水分散体B）は4.3／1であった。

実施例 4

BK-Eの代わりに芳香族スルホン酸-ホルマリン縮合物のナトリウム塩（花王（株）製、商品名：デモールC）で分散させたカーボンブラックの水分散体（固形分量10%）40部を用い、BK-Cの添加量を20部、水の添加量を24部とした他は、実施例3と同様にして水系ブラックインクを得た。

尚、このインクにおける水分散体Aと水分散体Bの固形分の重量比（水分散体A／水分散体B）は1／1であった。

比較例 1

BK-Aの添加量を40部、水の添加量を47部とし、BK-Dを添加しなかった以外は、実施例1と同様にして水系ブラックインクを得た。

比較例2

BK-Dの添加量を80部、水の添加量を7部とし、BK-Aを添加しなかった以外は実施例1と同様にして水系ブラックインクを得た。

比較例3

BK-Eの代わりに芳香族スルホン酸-ホルマリン縮合物のナトリウム塩（花王（株）製、商品名：デモールC）で分散させたカーボンブラックの水分散体（固形分量10%）80部を用い、水の添加量を4部とし、BK-Cを添加しなかった以外は、実施例3と同様にして水系ブラックインクを得た。

比較例4

芳香族スルホン酸-ホルマリン縮合物のナトリウム塩（花王（株）製、商品名：デモールC）で分散させたカーボンブラックの水分散体（固形分量10%）の代わりに水溶性黒色染料（C.I.ダイレクトブラック195）8部及び水76部を用いた以外は、比較例3と同様にして水系ブラックインクを得た。

実施例1～4及び比較例1～4で得られたブラックインクについて、下記方法により物性を評価した。その結果を表2に示す。

（1）印字濃度

バブルジェットプリンター（ヒューレット・パカード（HEWLETT PACKARD）社製、型番：Desk Jet-720C）を用い、PPC用再生紙（日本加工製紙（株）製）にベタ印字し、室温にて24時間自然乾燥させた後、その光学濃度をマクベス

濃度計（マクベス社製、品番：RD 9 1 8）で測定した。

（２）印字物のヨレ

前記プリンターを用い、罫線を印刷したときのヨレの度合いを目視で評価し、以下の評価基準で判断した。

〔評価基準〕

- ◎：ヨレなし
- ：殆どヨレなし
- △：少しヨレあり
- ×：ヨレあり

（３）耐水性

前記プリンターを用い、PPC用再生紙（日本加工製紙（株）製）にベタ印字し、１時間乾燥させた後、静水中に垂直に１０秒間浸漬し、そのまま垂直に引き上げた。室温にて自然乾燥させた後、印字濃度を測定した。ベタ印字した直後の印字濃度に対する浸漬後の印字濃度の残存率を求め、以下の評価基準で耐水性を評価した。

〔評価基準〕

- ◎：残存率９５％以上
- ：残存率９０％以上９５％未満
- △：残存率７０％以上９０％未満
- ×：残存率７０％未満

（４）耐擦過性

前記プリンターを用い、PPC用再生紙（日本加工製紙（株）製）にベタ印字し、１日間乾燥させた後、指で強く印字面を擦った。その印字のとれ具合を目視にて観察し、以下の評価基準に基づいて評価した。

〔評価基準〕

- ：ほとんど印字はとれず、周りが黒くならない。

△：少し印字が擦りとられ、周りが黒くなり、指も少し黒くなる。

×：かなり印字が擦りとられ、周りがひどく黒くなり、指も相当汚れる。

(5) 耐マーカ-性

前記プリンターを用い、PPC用再生紙（日本加工製紙（株）製）にテキスト印字し、6時間後、市販の水性蛍光ペン（（株）パイロット製、商品名：スポットライター）でなぞった場合の印字サンプルの汚れ度合いを目視にて観察し、以下の評価基準に基づいて評価した。

〔評価基準〕

◎：蛍光ペンでなぞっても尾引き等汚れがない。

○：蛍光ペンでなぞると尾引きするが、実用上問題がないレベル。

×：蛍光ペンでなぞると尾引きが発生し、汚れがひどい。

表 2

実施例 番号	水系インクの物性				
	印字濃度	ヨレ性	耐水性	耐擦過性	耐マーカ-性
1	1.43	◎	◎	○	◎
2	1.38	○	◎	○	○
3	1.41	○	◎	○	◎
4	1.40	◎	○	○	○
比較例 1	1.28	◎	◎	○	◎
2	1.42	○	○	×	×
3	1.39	△	△	×	×
4	1.44	◎	×	○	○

表 2 に示された結果から、実施例 1 ～ 4 で得られた水性インクは、印字濃度が

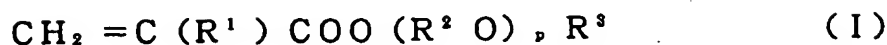
高く、着色性に優れ、印字物にヨレを与えず、耐水性、体擦過性及び体マーカ－性にも優れたものであることがわかる。

産業上の利用可能性

本発明の水系インクは、印字濃度が高く、着色性に優れ、印字物にヨレを与えず、耐水性、体擦過性及び体マーカ－性にも優れたものである。従って、本発明の水溶性インクは、インクジェット記録に好適に使用しうるものである。

請求の範囲

1. (A) (a) 塩生成基含有モノマーと、(b) 式(I) :



(式中、 R^1 は水素原子又は低級アルキル基、 R^2 はヘテロ原子を有していてもよい2価の炭化水素基、 R^3 はヘテロ原子を有していてもよい1価の炭化水素基、 p は1～60の数を示す)

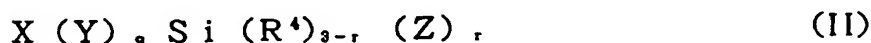
で表されるモノマーと、(c) マクロマーと、(d) これらと共重合可能なモノマーとを共重合させてなる水不溶性ビニルポリマーに、油溶性黒色染料又はカーボンブラックを含有させたビニルポリマー粒子の水分散体Aと、

(B) 水分散体Aと同じイオン性を有する、カーボンブラックの水分散体Bとを含有し、

水分散体Aの固形分と水分散体Bの固形分との重量比(水分散体Aの固形分/水分散体Bの固形分)が5/95～95/5であるインクジェット記録用水系インク。

2. 水分散体Bが、カーボンブラックを水溶性分散剤で水中に分散させたカーボンブラック水分散体であるか、又はカーボンブラックの表面に直接分散能を有する化合物が結合された自己分散型カーボンブラックを水中に分散させたカーボンブラック水分散体である請求項1記載の水系インク。

3. マクロマーが、式(II) :



(式中、Xは重合可能な不飽和基、Yは2価の結合基、 R^4 はそれぞれ独立して水素原子、低級アルキル基、アリール基又はアルコキシ基、Zは500以上の数平均分子量を有する1価のシロキサンポリマーの残基、 q は0又は1、 r は1～

3の整数を示す)

で表されるシリコンマクロマー及び／又は片末端に重合性官能基を有するスチレン系マクロマーである請求項1又は2記載のインクジェット記録用水系インク

。

4. 水分散体Bに含まれているカーボンブラックの1次粒子径が $0.02\mu\text{m}$ 以上である請求項1～3いずれか記載の水系インク。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/07449

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C09D11/00, C08F290/06, B41J2/01, B41M5/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C09D11/00-11/20, C08F290/00-290/14
B41J2/01-2/21, B41M5/00-5/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	JP, 2000-191967, A (Kao Corporation), 11 July, 2000 (11.07.00), Claims; example (Family: none)	1-4
A	EP, 791610, A2 (Kao Corporation), 27 August, 1997 (27.08.97), Claims; example & US, 5852074, A & JP, 9-241565, A	1-4
A	EP, 857766, A1 (Kao Corporation), 12 August, 1998 (12.08.98), Claims; example & US, 5998501, A & JP, 10-279873, A	1-4
A	JP, 10-338829, A (Kao Corporation), 22 December, 1998 (22.12.98), Claims; example & US, 6031019, A	1-4

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
17 January, 2001 (17.01.01)Date of mailing of the international search report
30 January, 2001 (30.01.01)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JPO0/07449

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl¹ C09D11/00, C08F290/06, B41J2/01, B41M5/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl¹ C09D11/00-11/20, C08F290/00-290/14
B41J2/01-2/21, B41M5/00-5/40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
PX	JP, 2000-191967, A (花王株式会社), 11. 7 月. 2000 (11. 07. 00), 特許請求の範囲, 実施例 (フ ァミリーなし)	1-4
A	EP, 791610, A2 (花王株式会社), 27. 8月. 199 7 (27. 08. 97), 特許請求の範囲, 実施例&US, 585 2074, A&JP, 9-241565, A&JP, 9-2869 39, A	1-4

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示す
もの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日
以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行
日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する
文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって
出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論
の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明
の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以
上の文献との、当業者にとって自明である組合せに
よって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

17. 01. 01

国際調査報告の発送日

30.01.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

井上 千弥子

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

4V

9356

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	EP, 857766, A1 (花王株式会社), 12. 8月. 1998 (12. 08. 98), 特許請求の範囲, 実施例&US, 5998501, A&JP, 10-279873, A	1-4
A	JP, 10-338829, A (花王株式会社), 22. 12月. 1998 (22. 12. 98), 特許請求の範囲, 実施例&US, 6031019, A	1-4